

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年3月7日 (07.03.2002)

PCT

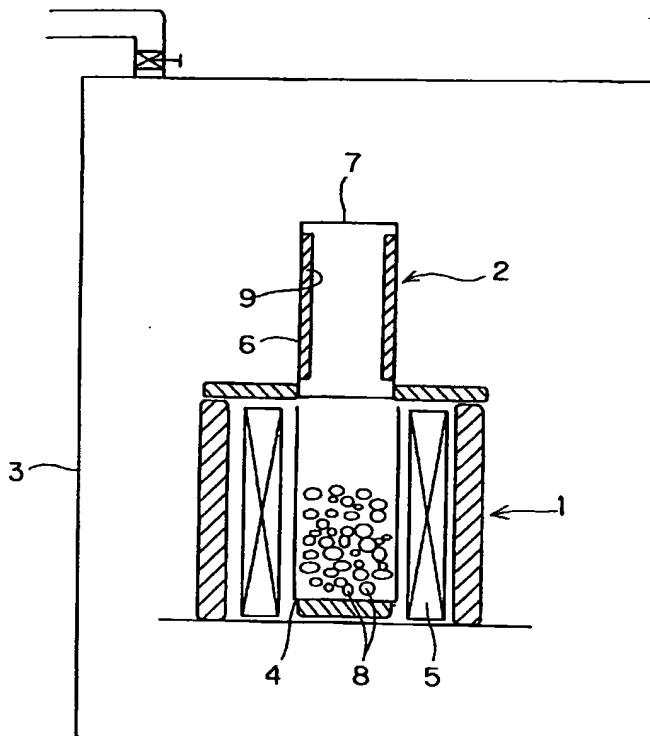
(10) 国際公開番号
WO 02/18669 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 14/24 AMAGASAKI, INC.) [JP/JP]; 〒660-8533 兵庫県尼崎市東浜町1番地 Hyogo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/07510
- (22) 国際出願日: 2001年8月30日 (30.08.2001) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 有本伸弘 (ARIMOTO, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒660-0077 兵庫県尼崎市大庄西町4丁目19-1 Hyogo (JP). 西岡和雄 (NISHIOKA, Kazuo) [JP/JP]; 〒664-0027 兵庫県伊丹市池尻3丁目330-8 Hyogo (JP). 木崎信吾 (KIZAKI, Shingo) [JP/JP]; 〒572-0021 大阪府寝屋川市田井町33-47 Osaka (JP). 小笠原忠司 (OGASAWARA, Tadashi) [JP/JP]; 〒663-8181 兵庫県西宮市若草町1丁目10-21 Hyogo (JP). 藤田 誠 (FUJITA, Makoto) [JP/JP]; 〒659-0053 兵庫県芦屋市松浜町8丁目18-233 Hyogo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-262572 2000年8月31日 (31.08.2000) JP
特願2000-286581 2000年9月21日 (21.09.2000) JP
特願2001-124091 2001年4月23日 (23.04.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 住友シチックス尼崎 (SUMITOMO SITIX OF

[続葉有]

(54) Title: SILICON MONOXIDE VAPOR DEPOSITION MATERIAL, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, RAW MATERIAL FOR PRODUCING THE SAME, AND PRODUCTION APPARATUS

(54) 発明の名称: 一酸化けい素蒸着材料とその製造方法並びに製造用原料と製造装置



(57) Abstract: A high-purity silicon monoxide vapor deposition material which, in the formation of a film by vapor deposition, is effective in inhibiting splashing and which has an average bulk density of 2.0 g/cm³ and a Vickers hardness of 500 or higher; a process for producing a high-purity silicon monoxide vapor deposition material consisting of SiO₂ and metal impurities as the remainder, the total amount of the impurities being 50 ppm or smaller, which comprises conducting a degassing treatment in a raw-material chamber at a temperature lower than the sublimation temperature of silicon monoxide, raising the temperature to sublime silicon monoxide, and depositing the silicon monoxide on a substrate in a deposition chamber; and a raw material for the silicon monoxide vapor deposition material which comprises silicon metal particles and silicon dioxide particles, the average particle size of each particulate material being 1 to 40 μm and/or the two particulate

[続葉有]



(74) 代理人: 池桑重信(IKEJYO, Shigenobu); 〒541-0044 添付公開書類:
大阪府大阪市中央区伏見町3丁目3-3 芝川ビル Osaka — 国際調査報告書
(JP).

(81) 指定国 (国内): CN, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (CH, DE, IT).

materials being blended in such a proportion that the SiO/Si molar ratio is from 0.90 to 0.99.

(57) 要約:

この発明は、以下の高純度一酸化けい素蒸着材料、その製造方法、
その製造原料等に関する。

(1) 蒸着膜形成の際のスプラッシュを抑制できる平均嵩密度が2.0
g/cm³、ピッカース硬さが500以上の高純度一酸化けい素蒸着材料

(2) 原料室で一酸化けい素の昇華温度より低い温度で脱ガス処理後、
昇温して一酸化けい素を昇華させ、析出室の析出基体に蒸着させる金
属不純物の合計が50ppm以下で残部SiOの高純度一酸化けい素蒸着材
料の製造方法

(3) 金属けい素粉末と二酸化けい素粉末の平均粒度が共に1~40μm又
は/及び混合割合がモル比(SiO/Si)で0.90~0.99である上記一酸化けい
素蒸着材料の製造原料

明 細 書

一酸化けい素蒸着材料とその製造方法並びに製造用原料と製造装置

技術分野

この発明は、食料品、医薬品、医療品等の包装用フィルム材料にすぐれたガスバリア性を付与できるけい素酸化物蒸着膜を成膜するための、成膜素材としての一酸化けい素蒸着材料に関し、特に前記蒸着材料を効率よく製造でき、またフィルム材料に蒸着膜を成膜する際に発生するスプラッシュ現象を低減防止でき、高品質、高純度のけい素酸化物蒸着膜を成膜可能にする一酸化けい素蒸着材料とその製造方法並びに製造装置に関する。

背景技術

食料品には、含まれる油脂分やたんぱく質の劣化を防止すること、例えば包装材料を透過する酸素、水蒸気、芳香性ガス等に起因する酸化による品質の劣化を抑制することが求められている。

また、医療品、医薬品においては、さらに高い基準で収納物の雰囲気からの汚染防止、変質並びに劣化の抑制が求められ、また蒸着膜自体に不純物を含まないよう高純度化が求められている。

これら食料品、医療品、医薬品等を保護するための包装用材料には、収容物の酸化を引き起こす各種ガスを透過させないガスバリア性が要求され、例えば紙や高分子フィルム上にアルミニウム箔やアルミニウム蒸着膜を有する包装材料が使用されて来た。

今日、包装材料のリサイクルが進められる中、前記アルミニウム箔やアルミニウム蒸着膜を有する包装材料は、再利用するためには金属と紙や樹脂フィルムの分離が要求されるため、かかる分離回収する必要のない材料からなる包装材料が要求されている。

例えば、高分子フィルム上に一酸化けい素蒸着膜を有する包装材料は、単に樹脂フィルムとして回収処理できるだけでなく、一酸化けい素蒸着膜がすぐれたガスバリア性を有するために注目されている。

この包装材料は、一酸化けい素蒸着材料を、抵抗加熱蒸着法あるいは電子ビーム加熱蒸着法により昇華させ、昇華したガスを高分子フィルムに蒸着させて製造されている。

包装材料の製造方法としては、蒸着用素材を昇華させ、蒸着にて基材上に成膜するため、蒸着用素材の性状、昇華や蒸着の雰囲気や条件が重要であるとされている。

すなわち、一酸化けい素蒸着膜を有する包装材料を、一酸化けい素蒸着材料を使って作製する際、昇華していない高温の微細一酸化けい素粒子が飛散すると、均一な一酸化けい素膜にピンホール等の欠陥を生じ、蒸着膜のガスバリア性が劣化する問題を生じる。なお、未昇華の微細一酸化けい素粒子の飛散現象をスプラッシュ現象という。

素材の一酸化けい素蒸着材料は、古くは特公昭40-22050に記載されるごとく、けい素(Si)の粉末と石英(SiO_2)の粉末とを混練して適当なルツボに入れ真空中で1300℃に昇温し、発生する一酸化けい素の気体を冷却された壁面に凝縮させて回収する方法で製造される。すなわち真空蒸着法で製造されるため、原料粉末の反応率が80%程度以下で、効率良く製造できないとされていた。

また、Si粉末と SiO_2 粉末とを乾式で混合して加圧成形し焼結したものを一酸化けい素(SiO)用蒸着材料とする方法(特開昭63-310961)、Si粉末と SiO_2 粉末とケイ酸ナトリウムなどの塩基性アルカリ金属化合物と水などの媒体とを混合して粘土状混合物を作り、発生する水素ガスを利用して発泡成形し、乾燥後に焼成したものをSiO用の蒸着材料とする方法(特開平4-353531)が提案されており、比較的安価に製造できるが、スプラッシュ現象を十分抑制できないとされている。

また、特開平9-143689に示されるように、Si粉末とSiO₂粉末とを含有するスラリーを湿式成形し、その成形の際にゲル化させ、得られた成形物を乾燥し焼成する方法で、密封気孔率を10%以下とし、且つ嵩密度を真密度の30~70%とした多孔質蒸着材料を得る方法が提案され、この蒸着材料で前記スブラッシュ現象の発生を抑制できるとされているが、やはり十分でない。

発明の開示

この発明は、真空蒸着法により一酸化けい素蒸着材料を得ることを目的とし、反応効率を向上させて安定性よくかつ量産性を向上させることを目的としている。

また、この発明は、食料品、医療品、医薬品等の分野で使用される包装用材料に要求される不純物の少ない、特に人体に有害なAs、Cd、Hg、Sb、Pb等を含む不純物の含有量を著しく低減した一酸化けい素蒸着膜を得ることが可能な一酸化けい素蒸着材料を効率よく製造することを目的としている。

また、この発明は、ガスバリア性に優れたけい素酸化物蒸着膜を得る際に、スブラッシュ現象を抑制できる一酸化けい素蒸着材料及びその製造方法の提供を目的としている。

発明者らは、けい素酸化物蒸着膜の成膜時に発生しやすいスブラッシュ現象を抑制できる構成からなる一酸化けい素蒸着材料を真空蒸着法により製造すること、並びに真空蒸着法により一酸化けい素蒸着材料を得る際に、真空蒸着の反応効率を向上させることを目的に、原料粉末の粒度などの性状や真空蒸着の条件などを種々検討した結果、反応効率に原料の粒度や混合割合が大きく影響すること、さらに蒸着材料を得る際の真空蒸着時にも原料粉末の粒径やガス等に起因してスブラッシュ現象が発生し、このスブラッシュ現象が得られる一酸化けい素蒸着材料の構造、性状を変化させることを知見した。

発明者らは、反応効率に原料の粒度や混合割合が大きく影響する点についてさらに検討を加えたところ、平均粒度を一定の範囲のものにするか、または混合する金属けい素粉末と二酸化けい素粉末のモル比(二酸化けい素/金属けい素)を一定の範囲に制限することにより、高品質の該蒸着材料を高い反応率で効率良く製造できることを知見した。

すなわち、発明者らは、一酸化けい素蒸着材料を真空蒸着法により製造する際に、金属けい素粉末と二酸化けい素粉末の平均粒度がいずれも $1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ の範囲のものを使用するか、金属けい素粉末と二酸化けい素粉末のモル比(二酸化けい素/金属けい素)を $0.90\sim 0.99$ の範囲にする、あるいは前記平均粒度範囲でかつ特定のモル比となすことで、高品質の該蒸着材料を高い反応率で効率良く製造できることを知見した。

また、発明者らは、当該蒸着材料を得る際の真空蒸着時にも原料粉末の粒径やガス等に起因してスプラッシュ現象が発生することについて、詳細に検討した結果、原料室でスプラッシュ現象が起こると、発生した未反応微粉が析出室に入り、析出室で生成する一酸化けい素蒸着材料の品質に悪影響を及ぼす可能性があること、一方、原料が高純度であれば、スプラッシュにより発生する未反応微粉による品質上の問題も小さいはずであるが、良好な昇華反応のためには半導体シリコンウェーハを機械的に粉碎したSi粉末と SiO_2 粉末を混合して湿式造粒して乾燥を行う必要があり、この過程である程度汚染することが不可避であることから、前記原料室でのスプラッシュ現象により、得られる一酸化けい素蒸着材料に不純物が持ち込まれることを知見した。

そこで、発明者らは、得られる一酸化けい素蒸着材料に不純物が含まれるのを防止するには、原料室で発生するスプラッシュ現象により生じる未反応微粉がスプラッシュ発生時のエネルギーにより吹き飛ばされ、析出室に侵入するのを抑制すればよいことを知見し、例えば、真空蒸着装置の原料室と析出室との間に仕切り部材などの多孔通路を設けることで未反応微粉を除去し、スプラッ

シュ現象により生じる未反応微粉が析出室へ侵入するのを防止することができ、金属不純物の合計が50ppm以下の高純度一酸化けい素蒸着材料を製造できることを知見した。

発明者らは、当該蒸着材料を得る際の真空蒸着時にも原料粉末の粒径やガス等に起因してスプラッシュ現象が発生することについて、さらに詳細に検討した結果、昇華する前に脱ガス処理を施してかかるスプラッシュ現象などを防止して所定の高い平均嵩密度と、熱衝撃に耐え得る所定の高硬度を有する一酸化けい素蒸着材料が得られると、この蒸着材料を用いてけい素酸化物を成膜すると、昇華していない高温の微細一酸化けい素粒子が飛散するスプラッシュ現象を防止できることを知見した。

そこで、発明者らは、脱ガス処理方法について詳細に検討した結果、一酸化けい素蒸着材料を製造する際、原料室の温度を一酸化けい素の昇華反応温度より低い800~1200℃の範囲に0.5~4.0hr保持して上記原料の脱ガス処理を施した後、1300~1400℃の範囲まで昇温して一酸化けい素を昇華させることにより、析出基体への付着が良好となり、平均嵩密度が2.0g/cm³以上かつビッカース硬さが500以上の高嵩密度、高硬度の一酸化けい素蒸着材料を得られることを知見した。

さらに、発明者らは、前記の高反応率が実現できる方法、高純度一酸化けい素蒸着材料を得る方法、高嵩密度、高硬度の一酸化けい素蒸着材料を得る製造方法は、いずれの方法との組合せにおいても有効であり、これら全てを組み合わせ高純度、高嵩密度、高硬度の一酸化けい素蒸着材料を効率よく製造できることを知見した。

さらに、発明者らは、上記方法で得られた高嵩密度、高硬度、あるいはさらに高純度を有する一酸化けい素蒸着材料は、けい素酸化物蒸着膜を真空蒸着法にて成膜する際に、スプラッシュ現象が発生するのを抑制し得ることを知見し、この発明を完成した。

図面の説明

図1は、この発明により一酸化けい素蒸着材料を製造する際に使用する製造装置の一例を示す縦断面図である。

図2は、この発明により高純度一酸化けい素蒸着材料を製造する際に使用する製造装置の一例を示す縦断面図である。

図3は、図2の製造装置における仕切り部材の詳細を示す説明図で、図3Aは縦断面図、図3Bは底面図である。

図4は、図2の製造装置における仕切り部材の他の構成例を示す説明図で、図4Aは斜視図、図4Bは平面図である。

発明を実施するための最良の形態

この発明により一酸化けい素蒸着材料を製造する際に使用する製造装置、すなわち抵抗加熱による真空蒸着装置の一例を図1に基づいて説明する。真空蒸着装置を構成する真空室3内に設置される装置本体は、原料室1の上側に析出室2を組み合わせた構成からなる。

原料室1は、円筒体の中央に円筒の原料容器4を設置し、その周囲に例えば電熱ヒータからなる加熱源5を配置してある。円筒体の析出室2は、その内周面にステンレス鋼製の析出基体6を着設し、ここに原料室1の原料容器4で昇華した気体一酸化けい素を蒸着させる。また析出室2上端には蓋7を着脱自在に設けてある。蓋7には図示していない孔があり、析出室2と真空室3の間は通気可能となっている。

原料容器4に金属けい素粉末と二酸化けい素粉末との混合造粒原料8を装てんし、真空中で加熱し反応により一酸化けい素を昇華させると、発生した気体一酸化けい素は原料室1から上昇して析出室2に入り、周囲の析出基体6に蒸着して析出一酸化けい素9が形成される。

ここで、原料の金属けい素粉末と二酸化けい素粉末の粒径は、小さいほど反応速度が速くなるが、平均粒度が $1\mu\text{m}$ 未満のものを使用した場合には、析出基体6上に析出する一酸化けい素9蒸着材料の中に、未反応の金属けい素粉末と二酸化けい素粉末の一部が混入することがある。これは、原料室1での反応中のスブラッシュ現象により発生する未反応微粉が、当該反応により生成した気体一酸化けい素のガス流れに乗り、析出基体6まで運ばれるためである。

原料粉末の粒径は、平均粒度が $40\mu\text{m}$ を超えると、粒径が大きすぎるため、金属けい素粉末と二酸化けい素粉末との接触面積が小さくなる。原料室1での金属けい素と二酸化けい素との反応は固相反応であるため、前記接触面積が反応速度を左右する。したがって、接触面積が小さければ、反応速度が遅くなり、単位時間当たりの析出量が減少する。

よって、原料の金属けい素粉末と二酸化けい素粉末には、いずれも平均粒度が $1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ の範囲のものを使用することにより、反応効率を向上させることができる。より好ましくは、 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ の範囲である。

従来、原料の金属けい素粉末と二酸化けい素粉末の混合割合は、 SiO の化学式から考えて、モル比(二酸化けい素/金属けい素)1.0で実施していた。しかし、造粒体を作る際に、金属けい素粉末の表面に酸化膜が形成されるため、造粒体中の酸素濃度が高くなる。そのため、混合割合をモル比1.0より小さくすることが反応効率を向上させるために望ましい。発明者らは実験の結果、モル比を0.90~0.99とすることにより、原料中のSiとOの比を1:1に近づけることができることを知見した。

上記の造粒体は、平均粒径が 1mm 未満で小さすぎると、原料室中のガス流通が悪くなるため、反応生成したガスが造粒体を壊し、未反応微粉が析出室に運ばれてしまう原因となる。逆に平均粒径が 30mm を超えると大きすぎて、造粒時間、乾燥時間が長くなる。従って、造粒体の平均粒径は $1\sim 30\text{mm}$ の範囲内にあることが望ましい。

高嵩密度、高硬度の一酸化けい素蒸着材料を製造するには、まず、上記装置において、金属けい素とけい素酸化物との混合造粒体、または固体一酸化けい素を加熱して蒸発させるが、1300℃以上の昇華反応温度まで加熱する前に、800~1200℃の範囲に0.5時間~4.0時間保持して原料の脱ガス処理を施す。

このように昇華する前に脱ガス処理を施して得た一酸化けい素は、析出基体6への付着が良好で、均質な一酸化けい素蒸着膜を形成でき、高嵩密度、高硬度の酸化けい素蒸着材料を製造することができる。

脱ガス処理温度は、800℃未満では脱ガスに時間がかかりすぎ、能率良く処理できず、また1200℃を超えると脱ガスが完了する前に、一酸化けい素ガスが発生し始めるため、脱ガスの効果が十分得られないので、800~1200℃の範囲とした。

脱ガス処理における保持時間は、脱ガスが十分に進行するのに必要な時間は少なくとも0.5時間を要し、加熱温度が低いほど、また原料の量が多いほど保持時間は長くなり、逆に加熱温度が高いほど、また原料の量が少ないほど保持時間は短くなるが、4.0時間を越えて保持する必要はない。

脱ガス処理後の昇華反応温度は、1300℃未満では、けい素粉末と二酸化けい素粉末が十分反応せず、又1400℃を超えると、けい素の融点1412℃を超える恐れがあるため、反応温度は1300~1400℃が好ましい。

次に、人体に有害な金属を含む全ての金属不純物を合計で50ppm以下に低減した高純度一酸化けい素蒸着材料を製造するには、図2に示す真空蒸着装置を用いる。炉の基本構造は、図1に示す装置と同等であり、析出室2の入口近くの原料容器4の上部に、原料容器4内で発生したスプラッシュ現象により生じる未反応微粉の析出室2への侵入を防ぐための仕切り部材10を設けてある。

原料容器4内に配置される仕切り部材10は、図3A,Bに示すごとく、円板の中央部に3つの気体流通孔14を配設した下側仕切り板11の上に、円板の周縁側に

6つの気体流通孔15を配設した上側仕切り板12を隙間保持環13を介在して重ね合わせて構成してある。

また、図4に示すごとく、2枚の上側仕切り板12を用いて隙間保持環13を介在して重ね合わせ、各円板の6つの気体流通孔15が連通しないように周方向に回転させてずらして構成することもできる。

上記仕切り部材10は、多数の気体流通孔をあけたカーボン成型体やグラファイト板の単板または隙間を介して上下に組み合わせた複数枚で構成することができる。また、穿孔することなくタンタルやモリブデンなどの多孔質材料からなる板を用いることができる。

気体流通孔14,15は、原料容器4内で昇華した一酸化けい素ガスを析出室2へ通すための流通孔であり、原料室で発生したスプラッシュ現象により生じた未反応微粉が析出室へ侵入するのを遮断できるように仕切り板板厚や流通孔径を適宜選定する。

また、複数枚の板材を組み合せる場合、板材間に適宜隙間を設けて、図示のように上下板の間に気体流通孔の位置をずらすことにより、スプラッシュ現象により生じる未反応微粉の析出室への侵入の遮断効果を更に向上できる。要するに、昇華ガスを前述のごとき多孔通路内に導入通過させることにより、未反応微粉を除去するものである。

さらに、仕切り部材10が介在することにより、原料容器4内の温度の均一性が増し、原料8の反応速度が向上する効果を奏する。

仕切り部材を有する製造装置により一酸化けい素蒸着材料を製造すると、原料室で発生するスプラッシュ現象により生じる未反応微粉は仕切り部材に除去されて、析出室2の析出基体6へ飛来するのを防止することができる。

従って、析出基体6には、金属不純物の少ない一酸化けい素が均一に付着して、すなわちFe、Al、Ca、Cu、Cr、Mn、Mg、Ti、Ni、P、As、Cd、Hg、Sb、Pbの合計が50ppm以下の高純度の一酸化けい素蒸着材を形成できる。

実 施 例

実施例1

金属けい素粉末には半導体用シリコンウェーハを機械的に破碎したSi粉末を用い、市販の二酸化けい素粉末と種々の割合で配合し、純水を用いて湿式造粒を行った。造粒原料を乾燥して混合造粒体を得た。

図1に示す製造装置において、原料容器4に原料として、混合造粒体を詰め、加熱前の真空排気で圧力0.1Pa程度の真空状態とし、その後、真空室3の加熱源5に通電して、原料室1内を真空排気しながら800~1200℃に加熱・維持し、その中に原料を2時間保持して脱ガス処理を行った。

ここで脱ガスが完了し、所定の真空度に保持されていることを確認して、再び昇温し始め、真空排気しながら、室温を1300~1400℃まで昇温して反応を開始した。反応時は、原料から気体一酸化けい素が大量に発生するので、室温の圧力は自然と上昇した。反応時の圧力は、60~100Pa程度となった。

発生した気体一酸化けい素は、原料室1から上昇して析出室2に入り、ここで析出基体6に蒸着した。このようにして一酸化けい素蒸着材料を得た。

なお、金属けい素粉末と二酸化けい素粉末の平均粒度は、比較例を含めて0.8 μ m~50 μ mの範囲で変化させ、また混合割合のモル比は0.86~1.0の範囲で種々配合した。

上記原料の金属けい素と二酸化けい素の粉碎は、ボールミルなどで行うが、粉碎後に篩で平均粒径を揃えておく。また、例えば、ボールミルによる粉碎時間と平均粒径の関係を予め測定しておけば、粉碎時間による管理で所要の平均粒径を得ることができる。

得られた一酸化けい素蒸着材料中の未反応のけい素及び二酸化けい素の存在については、X線回析でピークが存在するか否かで判断できる。このX線回析で調べた結果、原料粉末の平均粒径が1 μ m以上では、けい素及び二酸化けい素のX線でピークはほとんどなく、5 μ m以上では全くなかった。また、原料粉末

の粒径は、堀場レーザー解析散乱式粒度分布測定装置LA-700(商品名)を使って測定した。これらの試験結果を表1に示す。

表1の試験結果より、本発明の実施によるものは、反応率は全て90%以上あり、比較例の試料No.10、11に比べ高いことがわかる。特に、原料の粒径とモル比の両方の条件を備えた本発明試料No.7~9の反応率は、格段に高いことが分かる。

表1

	No.	粒径 (μm)	原料混合 モル比	反応率(%) 析出量/原料
本 発 明	1	1	1	90
	2	10	1	93
	3	40	1	90
	4	50	0.9	91
	5	50	0.95	96
	6	50	0.98	93
	7	8	0.93	97
	8	20	0.95	99
	9	30	0.99	95
比 較 例	10	0.8	0.86	70
	11	50	1	82

実施例2

他の製造過程において発生するスクラップの半導体用シリコンウェーハを機械的に破砕したけい素粉末(平均粒径 $10\mu\text{m}$)と、市販の二酸化けい素粉末(平均粒径 $10\mu\text{m}$)とをモル比(二酸化けい素/金属けい素)で1で配合し、純水を用いて湿式造粒を行った。造粒原料を乾燥して混合造粒体を得た。

図1に示す製造装置において、原料容器4に原料として、混合造粒体を詰め、加熱前の真空排気で圧力 0.1Pa 程度の真空状態とし、その後、真空室3の加熱源5に通電して、原料室1内を真空排気しながら $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$ に加熱・維持し、その中に原料を2時間保持して脱ガス処理を行った。

ここで脱ガスが完了し、所定の真空度に保持されていることを確認して、再び昇温し始め、真空排気しながら、室温を $1300\sim 1400^{\circ}\text{C}$ まで昇温し反応を開始した。反応時は、原料から気体一酸化けい素が大量に発生するので、室温の圧力は自然と上昇した。反応時の圧力は、 $60\sim 100\text{Pa}$ 程度となった。

発生した気体一酸化けい素は、原料室1から上昇して析出室2に入り、ここで析出基体6に蒸着した。このようにして一酸化けい素蒸着材料を得た。

得られた一酸化けい素蒸着材料の嵩密度をアルキメデス法で測定した。又、硬さは蒸着材料を研磨した後、ビッカース硬さ試験機(商品名:アカシ製MVK-GI型)により試験荷重 200g で測定した。

比較例として、実施例2の方法から $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$ に加熱する工程を省略し、その他は実施例2と同様の方法で一酸化けい素蒸着材料を得た。

さらに、得られた一酸化けい素蒸着材料を用いて、真空蒸着を行いスブラッシュの発生状況を調べた。これらの結果を表2に示した。

表2

	No.	脱ガス温度 ℃	嵩密度 (g/cm ³)	硬さ (Hv)	スプラッシュ
本 発 明	1	800	2.12	530	○まれに発生
	2	1000	2.19	600	◎観察されず
	3	1200	2.23	680	◎観察されず
比 較 例	4	-	1.95	470	×激しく発生
	5	-	1.92	490	△時々発生

実施例3

他の製造過程において発生するスクラップの半導体用シリコンウェーハを機械的に破碎したけい素粉末(平均粒径10 μ m)と、市販の二酸化けい素粉末(平均粒径10 μ m)とをモル比(二酸化けい素/金属けい素)で1で配合し、純水を用いて湿式造粒を行った。造粒原料を乾燥して混合造粒体を得た。

図2に示す製造装置において、原料容器4に原料として、混合造粒体を詰め、加熱前の真空排気で圧力0.1Pa程度の真空状態とし、その後、真空室3の加熱源5に通電して、原料室1内を真空排気しながら800~1200℃に加熱・維持し、その中に原料を2時間保持して脱ガス処理を行った。

ここで脱ガスが完了し、所定の真空度に保持されていることを確認して、再び昇温し始め、真空排気しながら、室温を1300~1400℃まで昇温して反応を開始した。反応時は、原料から気体一酸化けい素が大量に発生するので、室温の圧力は自然と上昇した。反応時の圧力は、60~100Pa程度となった。

発生した気体一酸化けい素は、原料室1から上昇して析出室2に入り、ここで析出基体6に蒸着した。このようにして一酸化けい素蒸着材料を得た。

仕切り部材には、直径304mm、厚さ10mmの上下仕切り板の外周寄りに8個の直径30mmの気体流通孔を板中心から107mmの円周上に配設した上下仕切り板を10mmの間隔で上下に対向し、かつ各板の気体流通孔の孔位置を板の円周方向にずらしたものを使用した。

得られた複数の一酸化けい素蒸着材料から、それぞれ試料を採取し、各試料に対しICP発光分析法、原子吸光光度法、吸光光度法により金属不純物の分析を行った。その結果を表3に示した。

表3の試験結果より、この発明の実施による試料No.1~5の金属不純物濃度は、全て合計で50ppm以下であることがわかる。特に、上下に配置した2枚の仕切り板からなる仕切り部材を使った装置により、作られた試料No.4と5の金属不純物濃度は、35ppm台以下である。これに対し、仕切り部材のない従来装置で作られた比較例の試料No.6~9の金属不純物濃度は、全て合計で120ppm台以上である。

この結果から、この発明の実施による仕切り部材を用いることにより、一酸化けい素蒸着材料の金属不純物を低減する効果が顕著であることがわかる。また、この発明の実施により製造された一酸化けい素蒸着材料は、金属不純物の含有量が著しく低減しており、食品や医薬品等の分野で包装用材料として使用するのに最適の蒸着材料であることがわかる。

表3

NO.	金屬不純物濃度(ppm)															合計
	Fe	Al	Ca	Cu	Cr	Mn	Mg	Ti	Ni	P	As	Cd	Hg	Sb	Pb	
1	15	9	2	1	1	4	4	1	1	<5	<0.5	<0.1	<0.01	<5	<0.5	49.11
2	14	9	1	1	1	4	4	1	1	<5	<0.5	<0.1	<0.01	<5	<0.5	47.11
3	13	9	1	1	1	4	2	1	1	<5	<0.5	<0.1	<0.01	<5	<0.5	44.11
4	8	5	1	1	1	3	3	1	1	<5	<0.5	<0.1	<0.01	<5	<0.5	35.11
5	8	4	1	1	1	3	2	1	1	<5	<0.5	<0.1	<0.01	<5	<0.5	33.11
6	23	60	6	3	3	5	12	1	1	6	0.7	<0.1	0.01	6	<0.5	127.31
7	35	80	5	2	2	5	14	2	1	7	0.7	0.2	0.02	7	0.5	161.42
8	33	70	7	2	3	4	9	2	1	5	0.8	<0.1	0.01	5	<0.5	142.41
9	39	90	9	3	3	4	9	1	1	9	0.7	<0.1	0.02	5	<0.5	174.32
本 發 明																
比 較 例																

産業上の利用可能性

この発明は、原料粉末の粒度と混合割合のいずれか一方又は両方の条件を所定範囲に揃えることで、高品質の一酸化けい素蒸着材料を効率良く製造することができる。

この発明により、一酸化けい素蒸着材料を製造する際、原料室において、一酸化けい素が発生する前の低い温度で、原料の脱ガス処理を施すことにより、高嵩密度・高硬度で優れた品質の一酸化けい素蒸着材料を得ることができる。そして、ガスバリア性のけい素酸化物蒸着膜を形成する際にスプラッシュ現象を抑制し得るので、この発明による一酸化けい素蒸着材料を使えば、優れたガスバリア性を備えた包装材料を作ることができる。

この発明による原料室と析出室との間に、仕切り部材を有する真空蒸着法による製造装置によれば、原料室で発生するスプラッシュ現象により生じた未反応微粉が析出室へ侵入するのを阻止して、人体に有害な金属不純物の少ない高純度の一酸化けい素蒸着材料が得られる。従って、この発明による一酸化けい素蒸着材料を使えば、食品や医療品・医薬品等用として高い基準で要求される不純物量が極めて少ない高品質を備えた包装材料を提供できる。

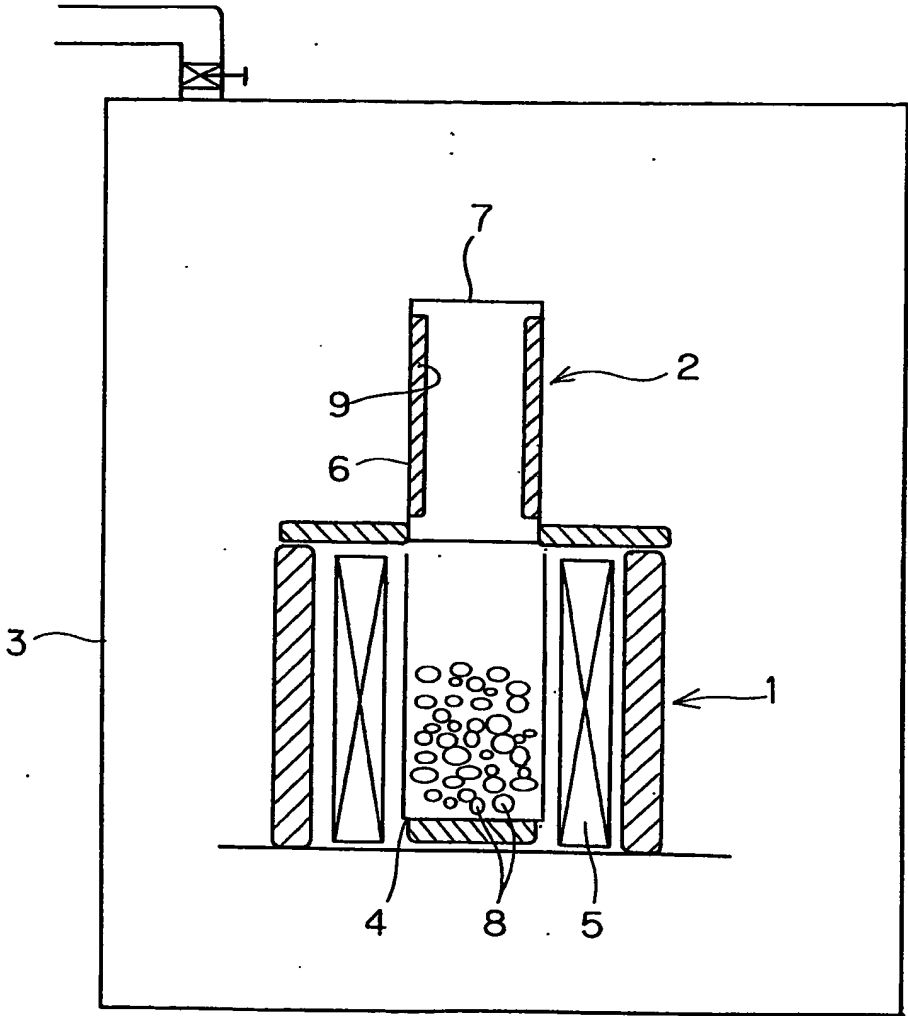
請求の範囲

1. 平均嵩密度が 2.0g/cm^3 、かつビッカース硬さが500以上である一酸化けい素蒸着材料。
2. 金属不純物の合計が50ppm以下である一酸化けい素蒸着材料。
3. 平均嵩密度が 2.0g/cm^3 、かつビッカース硬さが500以上で、金属不純物の含有合計が50ppm以下である一酸化けい素蒸着材料。
4. 金属けい素粉末と二酸化けい素粉末との混合造粒体または固体一酸化けい素原料を、真空雰囲気中で $800\sim 1200^\circ\text{C}$ に0.5～4.0時間保持する脱ガス処理工程、脱ガス処理後に該原料を昇温して気体一酸化けい素を発生させる昇華工程を含む一酸化けい素蒸着材料の製造方法。
5. 金属けい素粉末と二酸化けい素粉末との混合造粒体または固体一酸化けい素原料を、昇温して気体一酸化けい素を発生させる昇華工程後に、昇華ガスを多孔通路内に導入通過させて未反応微粉を除去する工程を含む一酸化けい素蒸着材料の製造方法。
6. 金属けい素粉末と二酸化けい素粉末との混合造粒体または固体一酸化けい素原料を、真空雰囲気中で $800\sim 1200^\circ\text{C}$ に0.5～4.0時間保持する脱ガス処理工程、脱ガス処理後に該原料を昇温して気体一酸化けい素を発生させる昇華工程、昇華ガスを多孔通路内に導入通過させて未反応微粉を除去する工程を含む一酸化けい素蒸着材料の製造方法。
7. 平均粒度が $1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ の範囲にある金属けい素粉末と二酸化けい素粉末を混合造粒体となす工程を含む一酸化けい素蒸着材料の製造方法。
8. 混合割合がモル比(二酸化けい素/金属けい素)で0.90～0.99の範囲である金属けい素粉末と二酸化けい素粉末を混合造粒体となす工程を含む一酸化けい素蒸着材料の製造方法。

9. 平均粒度が $1\mu\text{m}$ ~ $40\mu\text{m}$ の範囲にあり、混合割合がモル比(二酸化けい素/金属けい素)で $0.90\sim 0.99$ の範囲である金属けい素粉末と二酸化けい素粉末を混合造粒体となす工程を含む一酸化けい素蒸着材料の製造方法。
10. 混合造粒体の平均粒径が $1\sim 30\text{mm}$ である請求項7~9のいずれかに記載の一酸化けい素蒸着材料の製造方法。
11. 平均粒度が $1\mu\text{m}$ ~ $40\mu\text{m}$ の範囲にある金属けい素粉末と二酸化けい素粉末の混合造粒体からなる一酸化けい素蒸着材料の製造用原料。
12. 混合割合がモル比(二酸化けい素/金属けい素)で $0.90\sim 0.99$ の範囲である金属けい素粉末と二酸化けい素粉末を混合造粒体からなる一酸化けい素蒸着材料の製造用原料。
13. 平均粒度が $1\mu\text{m}$ ~ $40\mu\text{m}$ の範囲にあり、混合割合がモル比(二酸化けい素/金属けい素)で $0.90\sim 0.99$ の範囲である金属けい素粉末と二酸化けい素粉末を混合造粒体からなる一酸化けい素蒸着材料の製造用原料。
14. 真空蒸着装置において、一酸化けい素蒸着材料の製造用原料の昇華工程が行われる原料室と蒸着工程が行われる析出室との間に、昇華ガスを多孔通路内に導入通過させて未反応微粉を除去するための多孔通路手段を配置した一酸化けい素蒸着材料の製造装置。
15. 多孔通路手段が、複数の気体流通孔を穿孔した単板又は単板を所定間隔を介して積層した仕切り板からなる請求項14に記載の一酸化けい素蒸着材料の製造装置。
16. 多孔通路手段が、多孔質材料の単板又は単板を所定間隔を介して積層した積層体からなる請求項14に記載の一酸化けい素蒸着材料の製造装置。

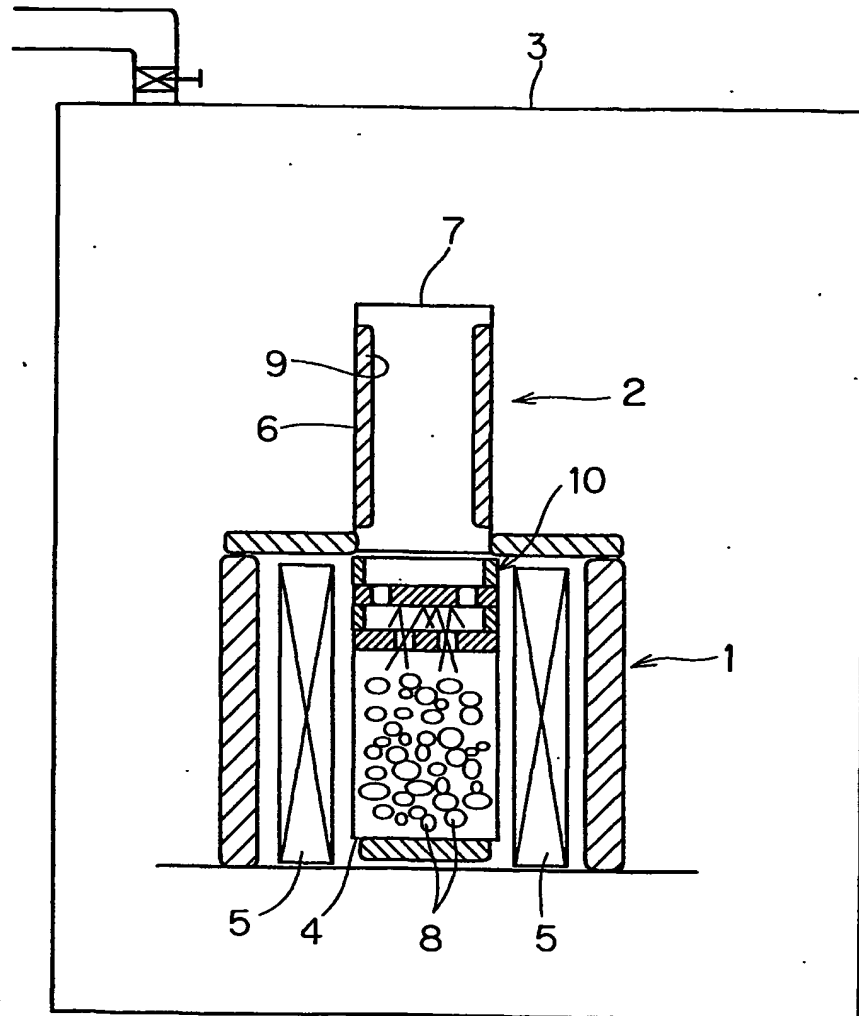
1/4

図 1



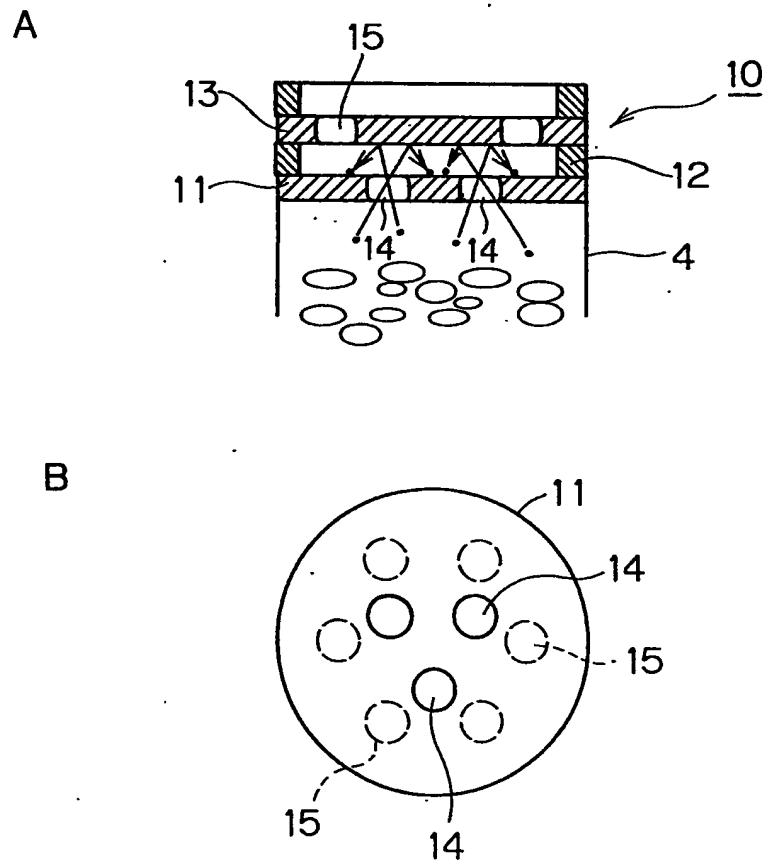
2/4

図 2



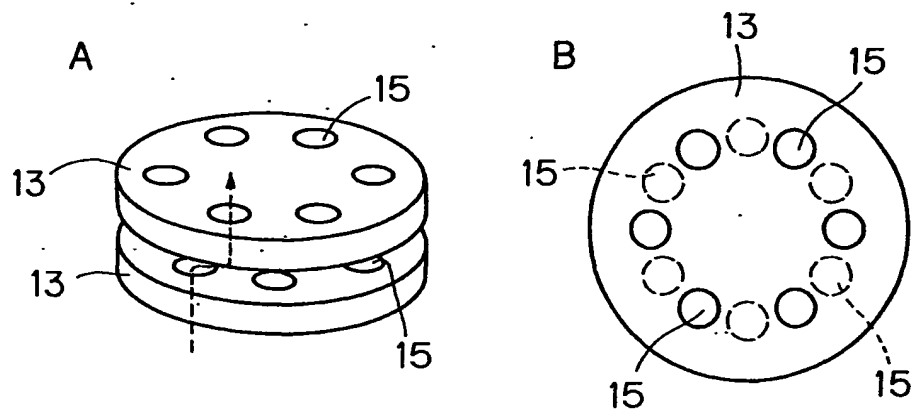
3/4

図 3



4/4

図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁷ C23C14/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁷ C23C14/00-14/58

C01B33/00-33/193

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L[IC=C23C-014/24 and C01B-033/113]

JOIS[(silicon monoxide + silicon monoxide + silicon monoxide)*

vapor deposition]

(in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-183718 A (Bridgestone Corporation), 05 July, 1994 (05.07.94), Par. No. [0027] (Family: none)	2
X	US 5532063 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 02 July, 1996 (02.07.96), Claims; table 1 & JP 7-34224 A, Claims; table 1	7,10,11
X	JP 47-26958 B1 (Wadeimu Serugeeuichi Kuriorofu), 19 July, 1972 (19.07.72), page 2, Columns 3, 4 (Family: none)	7-13
A	JP 63-103814 A (Kawasaki Steel Corporation), 09 May, 1988 (09.05.88), description, Full text (Family: none)	4-6,14-16
A	JP 5-171412 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 09 July, 1993 (09.07.93), description, Full text (Family: none)	4-6,14-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"B" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
27 November, 2001 (27.11.01)Date of mailing of the international search report
11 December, 2001 (11.12.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07510

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-57417 A (Toyobo Co., Ltd.), 01 March, 1994 (01.03.94), description, Full text (Family: none)	1, 3

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/07510

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C23C14/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C23C14/00-14/58
C01B33/00-33/193

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L [IC=C23C-014/24 and C01B-033/113]
JOIS [(-酸化珪素+酸化ケイ素+酸化けい素)*蒸着]

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-183718 A (株式会社ブリヂストン) 5. 7月. 1994 (05. 07. 94) 段落番号27 (ファミリーなし)	2
X	US 5532063 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 2. 7月. 1996 (02. 07. 96) claims, TABLE 1 & JP 7-34224 A 特許請求の範囲、表1	7, 10, 11
X	JP 47-26958 B1 (ワディム・セルゲーウイチ・クリ コロフ) 19. 7月. 1972 (19. 07. 72) 第2頁第3、	7-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 11. 01

国際調査報告の発送日

11.12.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
瀬良 聡機



4G 9046

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	4 欄 (ファミリーなし)	
A	JP 63-103814 A (川崎製鉄株式会社) 9. 5月. 1988 (09. 05. 88) 明細書全文 (ファミリーなし)	4-6, 14-16
A	JP 5-171412 A (三菱重工業株式会社) 9. 7月. 1993 (09. 07. 93) 明細書全文 (ファミリーなし)	4-6, 14-16
A	JP 6-57417 A (東洋紡績株式会社) 1. 3月. 1994 (01. 03. 94) 明細書全文 (ファミリーなし)	1, 3